

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



# PATENTSCHRIFT 1 013 279

DBP 1 013 279

KL. 12 o 19/03

INTERNATIONALE KL.

B 01 j; C 07 c

ANMELDETAG: 28. OKTOBER 1953

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

8. AUGUST 1957

AUSGABE DER  
PATENTSCHRIFT:

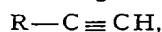
9. JANUAR 1958

STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT  
1 013 279 (G 12943 IV b/12 o)

1

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen sowie Alkindiolen durch Umsatz einer Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) mit einem Acetylenkohlenwasserstoff.

In der USA.-Patentschrift 2 232 867 ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkinolen beschrieben, nach welchem eine Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) in der flüssigen Phase mit einem Acetylenkohlenwasserstoff der allgemeinen Formel



in der R Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, in Gegenwart eines Acetylenids eines Metalls aus der Gruppe Ib des Periodischen Systems und des Quecksilbers umgesetzt wird. Bei der Durchführung dieses Verfahrens im großen Maßstabe wird vorzugsweise Kupferacetylenid als Katalysator benutzt. Das Kupferacetylenid verliert jedoch im Gebrauch seine Wirkung, und es treten auch Nebenreaktionen auf, wodurch die Ausbeute an Alkinolen verringert wird.

In der USA.-Patentschrift 2 300 969 wird eine Verbesserung des obigen Verfahrens beschrieben, nach welchem die Wirkung des Kupferkatalysators verlängert wird, indem ihm gewisse Stoffe einverleibt werden, durch die die Bildung von Cupren verhindert wird. Hiernach wurde gefunden, daß diese nützliche Wirkung länger anhält, wenn der Katalysator kein elementares Kupfer enthält, das durch langsame Zersetzung von Kupferacetylenid gebildet wird. Durch die Anwesenheit von Wismut, Selen oder Cer wird die Bildung von metallischem Kupfer aus dem Acetylenid verlangsamt und abgeschwächt. So wird in dieser Patentschrift z. B. ein Katalysator beschrieben, der aus auf einem kieselensäurehaltigen Träger niedergeschlagenem Kupfer- und Wismutoxyd besteht.

Aus der schweizerischen Patentschrift 220 204 ist ein Katalysator bekannt, der durch zweimaliges Tränken des Kiesel säuregels mit einer gesättigten Lösung von basischem Kupfercarbonat in wäßrigem, konzentriertem Ammoniak, Trocknen und Erhitzen der Körner auf 400° erhalten wird.

Es wurde nun gefunden, daß die in den USA.-Patentschriften 2 232 867 und 2 300 969 beschriebene Alkinolsynthese wesentlich verbessert werden kann, indem ein verbesserter Kupferkatalysator der nachstehend beschriebenen Art benutzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen aus einer Carbonylverbindung und einem Acetylenkohlenwasserstoff durch Niederschlagen von Kupferoxyd und gegebenenfalls Wismutoxyd oder einem anderen die Cuprenbildung verzögernden Oxyd auf einen

## Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen

Patentiert für:

General Aniline & Film Corporation,  
New York, N. Y. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 31. Oktober 1952

Otto Friedrich Hecht, Easton, Northampton, Pa.  
(V. St. A.),

ist als Erfinder genannt worden

2

kieselensäurehaltigen Träger ist nun dadurch gekennzeichnet, daß der so imprägnierte kieselensäurehaltige Träger so lange auf eine Temperatur von 400 bis 800° erhitzt wird, bis in der Oberflächenschicht Kupfer- und gegebenenfalls Wismutsilicate gebildet werden und der so behandelte Katalysator bei Zimmertemperatur mit Acetylen kein rotes Kupferacetylenid bildet. Dies ist infolgedessen eine topochemische Reaktion und kann zweckmäßig durchgeführt werden, indem ein kieselensäurehaltiger Träger, der mit Kupferoxyd und Wismutoxyd durchsetzt wird, 15 bis 100 Stunden auf eine Temperatur zwischen 400 und 800° erhitzt wird. Der so hergestellte Katalysator bildet kein rotes Kupferacetylenid, wenn er bei Zimmertemperatur mit Acetylen behandelt wird. Wird dieser Katalysator bei dem Umsatz von Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) mit Acetylenverbindungen bei den in den obigen USA.-Patentschriften beschriebenen Verfahren benutzt, so wird die Bildung von Cupren lange Zeit unterdrückt und somit die Wirksamkeit des Katalysators wesentlich verlängert.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel, in welchem die Teile Gewichtsteile sind, näher beschrieben.

709 843/293

## Beispiel

30 Teile Kaolin wurden mit einer Lösung getränkt, die aus 16,1 Teilen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , 5,4 Teilen  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , 10,0 Teilen Salpetersäure (68- bis 70%ig) und 25 Teilen Wasser hergestellt wurde. Der auf diese Weise erhaltene Brei wurde durch eine Öffnung gedrückt, um zylindrische Stäbchen von etwa 0,3 cm Durchmesser und 0,8 cm Länge herzustellen, die dann 2 Stunden bei 80°, 1 Stunde bei 120 bis 150° und 1 Stunde bei 180° getrocknet und dann 34 Stunden auf eine Temperatur zwischen 400 und 800° erhitzt wurden. Während dieser langen Zeit erfolgte eine topochemische Reaktion in der Oberflächenschicht. Charakteristisch für diesen Katalysator ist, daß die Bildung von rotem Kupferacetylenid praktisch nicht mehr auftritt.

Der so erhaltene körnige Katalysator wurde dann gesiebt, um Teilchen praktisch gleicher Größe zu erhalten, und dann locker in ein rohrförmiges Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl eines Durchmessers von 12,7 cm und einer Länge von 3 m eingefüllt. Die bei der Herstellung von Alkinolen durch Umsatz von Acetylen mit einem Aldehyd oder Keton bevorzugt zu verwendende Größe der Katalysatorteilchen ist in gewissem Ausmaße von der Querschnittsfläche des Reaktionsgefäßes abhängig.

Die bevorzugten Größen des Katalysators für verschieden große Reaktionsgefäße sind in der nachstehenden Tabelle angegeben:

Rohr		Sieb zum Sieben der Katalysatorteilchen (Maschen oder Durch- löchungen im Sieb pro $\text{cm}^2$ )
Durchmesser	Länge	
2,5 cm	1,50 m	0,93 bis 1,55
12,5 cm	3,00 m	0,93 „ 1,24
25,0 cm	5,50 m	0,62 „ 1,24
100,0 cm	25,00 m	0,46 „ 0,93

Da der nachfolgende Versuch in einem rohrförmigen Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl eines Durchmessers von 12,5 cm und einer Länge von 3,00 m durchgeführt wurde, wurden bei dem Versuch die Katalysatorteilchen benutzt, die durch ein 0,93-Maschen-Sieb hindurchgingen und auf einem 1,24-Maschen-Sieb zurückgehalten wurden.

Das gefüllte Rohr wurde mit Stickstoff durchgespült und auf 90° erhitzt. Durch den warmen Katalysator wurde dann eine Stunde lang eine 6%ige wäßrige Formaldehydlösung langsam hindurchrieseln gelassen, indem die Lösung durch einen Einlaßstutzen am Kopf des Reaktionsgefäßes zugeführt wurde. Das Katalysatorbett wurde auf 70° abgekühlt und ein Stickstoffstrom durch den Reaktionsturm geschickt. Dem Stickstoffstrom wurde dann langsam Acetylen zugesetzt und der Acetylengehalt des einströmenden Gases allmählich gesteigert, bis das Gemisch nach 2 Stunden 70% Acetylen und 30% Stickstoff enthielt. Die Temperatur wurde dann innerhalb 3 Stunden allmählich auf 120° erhöht, wobei fortlaufend das aus 70%  $\text{C}_2\text{H}_2$  und 30%  $\text{N}_2$  bestehende Gas eingeleitet wurde. Bei einer Temperatur von 90° wurde im Gegenstrom zur Fließrichtung des Gases eine 18,5%ige wäßrige Formaldehydlösung eingeführt. Während der Reaktion wurde die Temperatur auf 90 bis 105° (bevorzugter Temperaturbereich) gehalten, obgleich die Reaktion auch bei höheren Temperaturen bis etwa 125° durchgeführt werden kann.

Das Abgas wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt (das Gas wurde zum Teil ins Freie gelassen und zum Teil in das Verfahren zurückgeführt) und das kondensierte Alkinol aufgefangen. Aus dem Kondensat wurde das Wasser durch Destillation entfernt, bis der Alkindiolgehalt in der Destillierblase bis auf etwa 35% Alkindiol anstieg. Das Produkt kann dann weiter, z. B. durch acetrophe Destillation, gereinigt werden, wie es beispielsweise in der USA.-Patentschrift 2 527 358 beschrieben ist.

Bei dem vorstehenden Versuch wurde während der ersten 120 Stunden eine 100%ige Umwandlung des zugeführten Formaldehyds zu Alkinolen erzielt. Bei einem Betrieb von 600 Stunden betrug der mittlere Umsatz etwa 80% des eingesetzten Formaldehyds. Bei einem in derselben Vorrichtung und unter denselben Arbeitsbedingungen durchgeführten Vergleichsversuch, bei dem jedoch ein Katalysator benutzt wurde, der zwar in der gleichen Weise hergestellt wurde und denselben Kupfer- und Wismutgehalt enthielt, aber nur 5 Stunden auf 400 bis 800° erhitzt wurde, so daß eine Bildung von Kupfer- und Wismutsilicat in der Oberflächenschicht nicht festgestellt werden konnte, und der Katalysator, wenn er mit Acetylen bei Zimmertemperatur behandelt wurde, noch rotes Kupferacetylenid bildete, wurde nur eine 70%ige Umwandlung des Formaldehyds bei 82stündigem Betrieb und für die folgenden 400 Stunden nur eine 30- bis 40%ige Umwandlung erhalten. Beim weiteren Betrieb erschöpfte sich der Katalysator durch die Bildung von Cupren, die durch eine hohe Gewichtszunahme des Katalysators bis zu 500% des ursprünglichen Gewichts gekennzeichnet ist.

Das vorstehende Ausführungsbeispiel dient nur zur Erläuterung der Erfindung, und es können verschiedene Abänderungen vorgenommen werden, ohne daß hierdurch der Rahmen der Erfindung verlassen wird. So ist, wenn auch der im obigen Beispiel benutzte Kupfer-Wismut-Katalysator ein bevorzugter Katalysator ist, das Verfahren doch auch durchführbar, wenn der auf einem kiesel säurehaltigen Träger niedergeschlagene Kupferkatalysator der USA.-Patentschrift 2 232 867 benutzt und entsprechend der vorliegenden Erfindung so lange auf 400 bis 800° erhitzt wird, daß Kupfersilicat auf der Oberflächenschicht gebildet wird und der so behandelte Katalysator beim Behandeln mit Acetylen bei Zimmertemperatur kein rotes Kupferacetylenid mehr bildet. Der so erhaltene wärmebehandelte Katalysator ist dann einem im übrigen identischen Kupferkatalysator wesentlich überlegen, der nicht in der genannten Weise behandelt worden ist.

Wie es in der USA.-Patentschrift 2 300 969 angegeben ist, können an Stelle von oder zusammen mit Wismut auch andere Stoffe, die die Bildung von Cupren verhindern, mit Kupfer auf dem Träger kombiniert werden. Das durch die erfindungsgemäße Wärmebehandlung eines derartigen Katalysators erhaltene Produkt, bei dem Kupfersilicat in der Oberflächenschicht gebildet worden ist und das kein rotes Kupferacetylenid mehr bildet, wenn es mit Acetylen bei Zimmertemperatur behandelt wird, ist als Katalysator für die vorliegende Reaktion dem entsprechenden bekannten Katalysator, der nicht in der genannten Weise mit Wärme behandelt worden ist, ebenfalls wesentlich überlegen. Wird mit dem oben beschriebenen, bevorzugten Kupfer-Wismut-Katalysator gearbeitet, so hat sich gezeigt, daß den im Katalysator benutzten relativen Prozentsätzen an Kupfer und Wismut keine entscheidende Bedeutung zukommt. Es

sind Wismutmengen von 25 bis 100% der Kupfermenge im Katalysator verwendet worden, und diese haben sich als brauchbar erwiesen. Mit zunehmender Wismutmenge wurde bei Verwendung des Katalysators eine gewisse Verlangsamung der Cuprenbildung festgestellt. Mit dieser Verlangsamung der Cuprenbildung geht jedoch auch eine leichte Abnahme der Umwandlung einher, und es ist daher vorzuziehen, einen Katalysator zu verwenden, dessen Wismutgehalt so gering wie möglich ist.

Das Hauptmerkmal der vorliegenden Erfindung ist der neue Katalysator, der beim Umsatz von Acetylenverbindungen mit Carbonylverbindungen (Aldehyd und Ketone) benutzt wird, und dieser neue Katalysator kann ganz allgemein bei dem Verfahren zur Herstellung von Alkinolen durch Umsatz von Acetylenverbindungen mit Carbonylverbindungen Verwendung finden, das in den USA.-Patentschriften 2 232 867 und 2 300 969 beschrieben worden ist. Die besonderen benutzten Reaktionsmittel (Acetylenverbindungen und Carbonylverbindungen), die Temperatur und das Verhältnis der Reaktionsmittel können dieselben sein, wie

sie in der Technik bekannt und in den genannten Patentschriften beschrieben worden sind.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen aus einer Carbonylverbindung und einem Acetylenkohlenwasserstoff durch Niederschlagen von Kupferoxyd und gegebenenfalls Wismutoxyd oder einem anderen die Cuprenbildung verzögernden Oxyd auf einen kieselsäurehaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß der so imprägnierte kieselsäurehaltige Träger so lange auf eine Temperatur von 400 bis 800° erhitzt wird, bis in der oberflächenschicht Kupfer- und gegebenenfalls Wismutsilicate gebildet werden und der so behandelte Katalysator bei Zimmertemperatur mit Acetylen kein rotes Kupferacetylenid bildet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Schweizerische Patentschrift Nr. 220 204;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 300 969.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**